

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

62-258401

(43) Date of publication of application: 10.11.1987

(51)Int.CI.

G02B 1/04

G02B 3/02

(21)Application number: 61-101149

(71)Applicant: CANON INC

(22)Date of filing:

02.05.1986

(72)Inventor: TOMONO HARUO

TOSHIDA YOSHI

(54) ASPHERICAL LENS

(57) Abstract:

PURPOSE: To lower the rate of shrinkage by curing and to provide excellent shape accuracy by subjecting a compsn. contg. a specific (meth)acrylate and photopolymn. initiator to polymn. curing by UV rays to form a resin layer curable by UV rays.

CONSTITUTION: The compsn. contg. the bi-W tetrafunctional urethanemodified polyester (meth)acrylate obtd. by bringing a diisocyanate and the (meth)acrylate having a hydroxyl group in the molecule into reaction with a polyester oligomer obtd. by bringing a polybasic acid and polyhydric alcohol into reaction, trifunctional (meth)acrylate, monofunctional (meth)acrylate and the photopolymn. initiator is subjected to the polymn. curing by the UV rays to form the resin layer curable by UV rays on the surface of an aspherical lens. The aspherical lens provided with the high shape accuracy is thus obtd. without spoiling the various characteristics such as high-temp. and high-humidity environmental resistance characteristic and hardness necessary as an optical lens.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑲ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭62 - 258401

MInt Cl.4

明

者

②発

識別記号

田

庁内整理番号

❸公開 昭和62年(1987)11月10日

G 02 B 1/04

3/02

7915-2H 7448-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

の発明の名称 非球面レンズ

> 20符 願 昭61-101149

四出 昭61(1986)5月2日

勿発 野 夫 志 嘉 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

の出 願 キャノン株式会社 人 **20代 理·人** 弁理士 若 林

1.発明の名称

非球面レンズ

2.特許請求の範囲

母材となるガラスレンズ裏面に紫外線硬化型樹 脂層を所望の形状に設けた非球面レンズにおい て、該紫外線硬化型樹脂層が、

- (A)多塩基酸と多価アルコールを反応させて得ら れるポリエステルオリゴマーに、ジイソシア ネート及び、ヒドロキシル基を分子中に有す る(メタ)アクリレートを反応させて得られ る2~4官能ウレタン変性ポリエステル (メタ) アクリレートと
- (8)3官能(メタ)アクリレートと
- (C)単官能(メタ)アクリレートと
- (0)光重合開始削

とを含有する組成物を紫外線により重合硬化した ものであることを特徴とする非球面レンズ。

3.発明の詳細な説明

(産築上の利用分野)

本発明は写真撮影用カメラ、ビデオカメラ、顕 微鏡、望遠鏡あるいは光学ディスクピックアップ 部品等の光学系を構成している非球面レンズのう ち、母材となるガラスレンズの表面に紫外線硬化 型樹脂層を所望の形状に設けたことを特徴とする 非球面レンズに関する。

(従来の技術)

従来、上述の様な非球面レンズの樹脂層に繋外 線硬化型樹脂を用いた例は多くあるが、従来の紫 外線硬化型樹脂組成物は、硬化後の耐熱性、耐湿 性や硬度等を良好にすることと、硬化成形時の形 状精度を高くすることとを両立することが不可能 であった.

たとえば、従来から使用されている光硬化型ア クリレート系樹脂のうち多官能系のものは、レン ズ材料としての光線透過率、硬さが良好で、しか も耐高温高湿環境特性や耐光性は良好であるが、 礎化収縮率が大きく形状精度が出しにくい、とい う問題があった。

また、最近開発された紫外線硬化型のエポキシ

系樹脂は、収縮率が 3%程度で、従来からあるアクリレート系樹脂の収縮率8 ~9 %程度に比較して小さいため所望の形状精度が出しやすい。しかし、光硬化型のエポキシ系樹脂には盤合開始用酸触媒等が使われているため耐高温高湿環境特性が悪く、またエポキシ特有の著色がありそれに起因すると考えられる耐光性にも問題があり実用化が困難であった。

3

を設けた非球面レンズを提供することにある。また、表面層(紫外線硬化型樹脂層)が一層構造であり、加圧することなく優れた形状精度を出せる 非球面レンズを提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

本発明の上記目的は母材となるガラスレンズ表面に紫外線硬化型樹脂層を所望の形状に設けた非球面レンズにおいて、該紫外線硬化型樹脂層が、

- (A)多塩基酸と多価アルコールを反応させて得られるポリエステルオリゴマーに、ジイソシアネート及び、ヒドロキシル基を分子中に有する(メタ)アクリレートを反応させて得られる2~4 営能ウレタン変性ポリエステル(メタ)アクリレートと
- (8)3官能(メタ)アクリレートと
- (C)単官能(メタ)アクリレートと
- (0)光重合開始剂

とを含有する組成物を紫外線により重合硬化した ものである非球面レンズによって遺成される。

第1図に本発明の非球面レンズの構成を示す。

をとる、時間がかかる等の問題があり、コスト アップにつながるものであるため、大量ロット製 品にしか適用ができなく実用化の範囲がせまいも のである。

また、上記のような樹脂自体の問題点を解決するために、硬化時に加圧するという成形方法が知られている。この方法は多官能のアクリレートよりなる樹脂組成物を硬化させるときに、母材レンスと金型の間隔をせばめる方向に加圧する方法を用いると、成形される樹脂いたである。この方法を用いると、成形される樹脂いたがある。その結果は上がるが、低圧ではあまり効果がないためある程度の圧力をかける必要がある。その結果のよる程中母材レンズが割れるおそれがあり、強度のいという問題点があった。

本発明は上記問題点に鑑み成されたものであり、その目的は紫外線効果型アクリレート系樹脂の硬度の高さ、耐高温高温環境性、光線透過率の良さ、耐光性等、光学レンズに必要な物性をそこなうことなく、さらに硬化収縮率の小さな表面層

4

本発明の非球面レンズは、母材1の上に紫外線硬化型樹脂磨2が積層されてなる。

母材は、通常の光学用ガラスの球面研磨により作成した安価なレンズである。紫外線硬化型樹脂層2は、母材に比べて薄く、通常は10~300 μaの平均厚みを持ち、光軸に対して回転対称な非球面形状を有する。

本発明のレンズは、所望の非球面形状とは反対の転写層をもつ非球面金型に、一定量の紫外線硬化型モノマー液を流し、その上に、非球面にしようとする母材レンズ面を、金型との間隔を一定に保つよう金型面に向けて固定し、レンズ側から紫外線を照射し、加圧することなくモノマーを重合硬化させた後金型を剝離させることにより得られる。

本発明の非球面レンズは、第1図のように母材 の凸面側に樹脂層を設けるものに限らず、変形例 として第2図に示すように、母材レンズの凹部制 に樹脂層を設ける場合や、第3図に示すように母 材レンズの両面に樹脂層を設けても、まる。 に、個胎とガラスの密着を向上させるために第5 図に示すように通常接着力向上のため使用される シランカップリング材等をガラス面に連布してか ら樹脂層を設けてもよい。また、樹脂層を設けた 後に、第6図のように樹脂層の上に防湿のための 保護層や反射防止のための蒸着膜を1層または2 層以上設けてもよい。

本発明は、非球面レンズを目的にしたものであるが、 フネレルレンズ、 カメラのピント 板、ビームスブリッター業子に見られるような山形のくりかえし形状を施す(第4図)、用途にも 応用が可能である。

本発明の非球面レンズに使用される紫外線硬化型樹脂層 2 をなす(A) 成分、(B) 成分、(C) 成分、(D) 成分について以下に説明する。

(A) 成分は、多価アルコールと多塩基酸とがなすポリエステルオリゴマーを主鎖骨格としており、このポリエステルオリゴマーは少くとも2~4 価のアルコールか2~4 塩基酸が使用されて合成されたものである。(A) 成分は、このポリエス

7

フタル酸、テレフタル酸、 (無水) コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セパシン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水ハイミック酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等が使用される。

前記3あるいは4億アルコールとしては、グリセリン、トリメチロールメタン、トリメチロール エタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリス リトールモノアリルエーテルあるいはペンタエリ スリトール等が使用される。

また2 価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、水素化ピスフェノール A、2,2' - ジ(4- ヒドロキシプロポキシフェニル) プロパン、1、3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ペンタンジオール、1,6-ペキサンジオール、トリメチレングリコール、ペンタエリスリトールジアリルエーテル等が使用される。

テルオリゴマーの主装および側鎖の末端部分のヒドロキシル基に、ジイソシアネートの一端のイソシアナト基が結合し、該ジイソシアネートのもう一端のイソシアナト基に、ヒドロキシル基を分子中に有する(メタ)アクリレートが結合してなる、2~4官能ウレタン変性ポリエステル(メタ)アクリレートである。

前記4塩基酸としては、無水ピロメリット酸、2.3.3~.4~-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ピス(3.4-ジカルボンキシフェニル)メタンニ無水物等の4塩基酸等が使用される。

前記3塩基酸としては、無水トリメリット酸等の3塩基酸:無水ピロメリット酸、2.3.3'.4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物、ベンソフェノンテトラカルボン酸二無水物、ピス(3.4・ジカルボキシフェニル)メタン二無水物等の4塩基酸を部分エステル化して得た3塩基酸等が使用される。

また、2塩基酸としては、無水フタル酸、イソ 8

前記ジイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、4.4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート等が使用される。

前配ヒドロキシル基を分子中に有する(メタ) アクリレートとしては、2-ヒドロキシエチル(メ タ)アクリレート、ヒドロキシブロビル(メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メ タ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモ ノ(メタ)アクリレート、グリセリンモノアクリ レート、グリセリンジアクリレート等が使用される。

- (A) 成分は、多価アルコールと多塩基酸とを綿合反応させてポリエステルオリゴマーを得、続いて ジイ ソ シア ネート を付加 反応させ、 更に (メタ) アクリレートを付加反応させで得られる。
- (A) 成分として、他に一般式

(日は水業又はメチル基、日 は - COO Cn Ilzn -(nは1~8の整数))で表わされる、不飽和 基を有するイソシアネート類を使用する事も可能 で、この場合は、前記ポリエステルオリゴマーの 主鎖および側鎖の末端部分のヒドロキシ基二、イ ソシアナト基を反応させる事により、ウレタン変 性ポリエステル(メタ)アクリレートが得られ る。該イソシアネート類は、例えば、2-イソシア ネートメチル(メタ)アクリレート、2-イソシア ネートエチル(メタ)アクリレート、´2-イソシア ネートプロピル(メタ)アクリレート、2-イソシ アネートオクチル(メタ)アクリレート、P-イソ プロペニル - α. α - ジメチルペンジルイソシア ネート、m-イソプロベニル - α, α - ジメチルベ ンジルイソシアネート、P-エチレニル - α, α -ジメチルベンジルイソシアネート、п-エチレニル - α, α - ジメチルベンジルイソシアネート等が

1 1

ネートエステル、0-ベンゾイル・メチルベンゾ エート、p-クロロベンゾフェノン、p-ジメチルア ミンベンゾフェノン等のベンゾフェノンの置投誘 導体、ベンゾイン及びベンゾインアリルエーテ ル、アルキル基がメチル、エチル、イソプチル、 イソプロビル等であるベンゾインアルキルエーテ ル等のベンゾインの置換誘導体、アセトフェノン 及びジェトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシ クロヘキシルフェニルケトン、ペンジルジメチル ケタール、2-ヒドロキシ-2- メチルプロピオフェ ノン、1-(4- イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキ シ-2- メチルプロピオフェノン等のアセトフェノ ンの箇換誘導体、ベンジル、及び1-フェニル-1.2 - プロパンジオン-2-0- ベンゾイルオキシム等の オキシム系化合物、導から選択された1種又は2 種以上を用いる。

前記(A) 成分、(9) 成分のポリエステルオリゴマー合成時の縮合反応は、公知の方法で加熱反応させれば良く、例えば、原料仕込み後 160~250℃で撹拌下に反応させ、酸価が目標値になっ

(8) 成分の3官能の(メタ) アクリレートとしては、トリメチロールプロパントリ(メタ) アクリレート、トリス(2- ヒドロキシエチル) イソシアヌレートのトリ(メタ) アクリレート、トリス(ヒドロキシプロピル) イソシアヌレートのトリ(メタ) アクリレート等があげられる。

(C) 成分の単官能の (メタ) アクリレートとしては、例えばメチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、ジシクロペンチル (メタ) アクリレート、ジシクロペンチル (メタ) アクリレート、イソポロニル (メタ) アクリレート、ハロゲンシ フェニル (メタ) アクリレート、ハロゲンション・エール (メタ) アクリレート、ローナフチル (メタ) アクリレート、ローナフチル (メタ) アクリレート、ローナフチル (メタ) アクリレート のリレート、ローナフチル (メタ) アクリレート いあげられる。

(D)成分の光重合開始剤としては、ベンゾフェ ノン及びヒドロキシベンゾフェノンメタンスルホ

1 2

た所で反応終了させる。以上において、多塩基酸と多価アルコールの使用割合は、当量比で1:2 前後が好ましいが、分子量、残存アルコール基数等に応じて変えられる。

本発明の非球面レンズの紫外線硬化型樹脂層においては、前記(A)成分は耐湿性や耐熱性や耐熱 外線性等の耐環境性を良好に保つための成分で、 通常は10~80重量%、好ましくは25~70重量%使 用する。10重量%未満では耐環境性が劣り、90重 量%を越えると、粘度の増加が著しく、作業性が 低下するためである。

また(8) 成分は硬度、熱変形温度等の物性を向上させるための成分で、通常は10~70重量%使用する。10重量%以下では前記物性の向上は望まれず、70重量%を越えると硬化物が脆くなったり、硬化時の収縮率が大きくなり加工精度が悪くなるためである。

また(C) 成分は、本発明の非球面レンズの紫外 線硬化型樹脂層の成形時の流動性や粘度、硬化物 物性等のパランスを調整するための成分であり、 所望の配合量使用されるが、通常前記(A) と(B) とを有する樹脂組成物 100重量部に対し、20~400 重量部程度である。

また(D) 成分は、照射された光を吸収して重合を開始させる能力を有する成分で、硬化性、硬化物物性等から所望の配合量使用されるが、通常前記(A)~(C) の樹脂組成物に対し 0.5~10重量部程度である。

本発明の非球面レンズの紫外線硬化型樹脂層には、必要に応じて公知の重合促進剤、重合防止剤、親型剤、表面平滑剤、消泡剤等を添加する事も出来る。

紫外線照射に用いる光源は、ケミカルランプ、 低圧水銀灯、高圧水銀灯、カーボンアーク、キセ ノラシブ等が使用される。

(実施例)

次に、本発明を実施例によってさらに具体的に 説明する。

製造例-1

コンデンサ、窒素ガス導入管、温度計、撹拌機 1.5

至温まで冷却後、イソホロンジイソシアネート 222g、ヒドロキシブロビルアクリレート 168g、ジブチル錫ジラウレート 0.14g を添加して反応系の温度が80℃を超えない様に穏やかに加熱させながら3時間反応後、 100℃まで1時間かけて昇温後、3時間反応させてウレタン変性ポリエステルアクリレート (Ⅱ)を得た。

非球面レンズの物性テスト試験例1~6

上記製造例1、2で得られたウレタン変性ポリエステルアクリレートを、第1表に示す他の成分と同表に示すような配合割合で混合して6種類の組成物(本発明に係る樹脂層の組成物1,2と比較組成物1~4)を得た。

これらの組成物を、 Φ = 40.5mm 、 R I = 41.34mm 凸、 R 2 = 203mm凹、中心厚 = 11.33mm、材質 B K 7 の 母材球面レンズの R I 凸面側に、中心厚みが 150 μm で R = 41.49mm になるように前記製法に従って、 球面樹脂層を設けて、 6 種類の複合型球面レンズ を得た。

(1) 形状精度

を取付けた四ッロフラスコに、無水トリメット酸 96g、プロピレングリコール 228g、無水フタル酸 111gを仕込み窒素雰囲気下に加熱撹拌する。

150℃まで昇温後2時間保持し、その後徐々に昇温して 200℃で反応を進め、酸価が5以下となった所で反応を終了した。室温まで冷却後、イソホロンジイソシアネート 277g、2-ヒドロキシエチルアクリレート 174g、ジブチル錫ジラウレート 0.17g を添加して反応系の温度が80℃を越えない様に穏やかに加熱させながら3時間反応後、

100℃まで 1 時間かけて昇温後、 3 時間反応させてウレタン変性ポリエステルアクリレート (I)を得た。

製造例 - 2

製造例 - 1 と同様にしてトリメチロールプロパン 54g、テトラヒドロ無水フタル酸 182g、1.3-ブチレングリコール 108gを仕込み塞素雰囲気下に加熱撹拌する。 150でまで昇温後 2 時間保持し、その後徐々に昇温して 200℃で反応を進め、酸価が 5 以下となった所で反応を終了した。

1 6

上記のようにして得られた複合型球面レンズの 面形状をサイゴ干渉測定機により観測し、得られ た干渉縞の乱れから、形状精度を求めた。その結 果を第1表に示す。

(2) 硬化収縮率

JJSK-7112 に基づき、ビクノメーターを用いて 硬化前(液状)と硬化後(前記注型板)の比重を 測定し、その比重差を硬化後の比重で除した数値 を硬化収縮率とした。

(3) 耐高温高温環境特性

得られたレンズを70℃85%RHの高温高温槽中に 500 時間放電し、放置前後の外観、顕微鏡観察(X 200)、形状制度等をチェックした。

(4) 鉛筆硬度 .

各硬度の鉛筆によりレンズ表面に対しひっかき 試験を行ない、樹脂面上にキズのつかなかった最 高の硬度を鉛筆硬度とした。

比較組成物 1~4 においては、形状精度が ±1.2 mm以上であり、しかも高温高湿環境に置い た場合の外観変化や、硬度の低下を起こしている のに対し、本発明に係る樹脂層の組成物1、2に おいては、形状精度は±0.6 畑以下と良好な値を 示し、福彫用光学レンズとして充分使用できるも のであり、かつ耐高温高湿環境特性や硬度の低下 が見られなかった。

奥施例 1

本発明に係る樹脂層の組成物1を用いて市販の 1段レフカメラ用レンズに使用されている非球面 レンスと同形状のレンズを作成し、形状を接触式 非球面測定機により測定した結果を第7図に示 す。n-2 で測定したところ、いずれも最大誤差± 0.5 皿以内におさまり、当樹脂配合物を使用する と、非球面形状が精度良く成形されることを確認 した.

- 1					班1班		- 1	
			本発明保護政制	ABBOOK	±₹	を開び	4	
			1	7	1	2	3	7
	_ ·	24多が整性でしてテラー	50	_				
	<	ストタが客性ポペモグテ	_	90				
	٥	人,一定是一个一个	20	ï				
	q	主动音系统	-	20				
	Ĭ	1ー7を多ずしのなる	30	_				
	,	イーカリケイルジベン	ì	. 00				
1	А	シ たち生主2字を5つキ	1	1				
I		(学代表)	5.0	5.3	7.5	:4	B.3	8.9
<u> </u>	188	耐力型型型等等性	変な化し	変な化し	記録の日日を発見しませま	数が複	数化体し	改成される。まままままままままままままままままままままままままままままままままままま
	47	鉛鐵硬度	æ	H	В		2.8	H 2
_	*	松状植 假 (p.)	9.0∓	9.0∓	₹1.5		±1.2	±2.4

2 0

19

(発明の効果)

以上のように本発明の複合型非球面レンズは

- ・耐高温高湿環境特性、硬度等の光学レンズとし て必要な諸特性をそこなうことなく、高度の形 状精度を備えており、
- ・紫外線硬化型樹脂層が一層構造であるため、余 分な生産設備が不用で、生産工程も短縮され、 下降コストが低下するため、小ロットの生産等 も可能である、
- ・また、紫外線硬化型樹脂層の硬化収縮率が小さ く、硬化時加圧が不用であるため、加圧すると 割れやすい材質のレンズや薄肉レンズにも使用 でき、レンズの形状や材質(屈折率)に巾を持 たせた光学設計が可能になる、

等の効果がある。

4. 図面の簡単な説明

第1回は本発明の非球面レンズの断面図であ り、第2回、第3回、第5回、第6回は本発明の 非球面レンズの他の態様例であり、第4図は山形 のくりかえし形状を有する複合型光学素子であ

り、第7回は非球面レンズの形状精度の測定結果 を示すグラフである。

1:母材ガラス基盤

la:複合型光学素子の基盤

2:非球面樹脂層

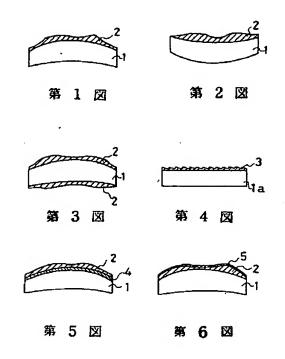
3:山形のくりかえし形状を設けた樹脂層

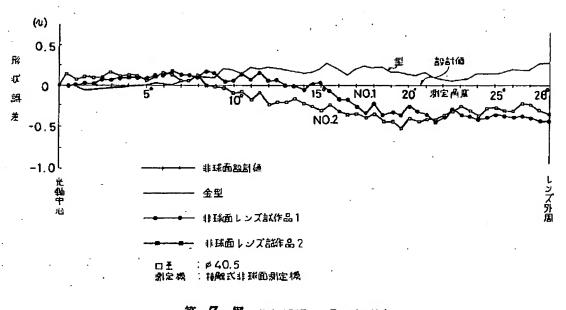
4:シランカップリング材等の層

5 : 防湿保護層又は反射防止膜層

特許出願人 キヤノシ株式会社 代 理 人 忠

林





第 7 図 複合非球面レッスの形状熱度

手 线 袖 正 也(自発) 昭和81年7月11日

特許庁長官政

1. 事件の表示 昭和81年特許顯第101149号

2.発明の名称

寿球面レンズ

3.袖正をする者

事件との関係 特許出願人 (100) キヤノン株式会社

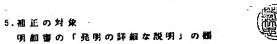
4.代 理 人

住 所 東京都胜区赤坂1丁目9番20号

第16関和ビルB 階

氏名 弁理士(7021) 若林 忠

電路(585)1882



8.補正の内容

明細書第20質にある第1表を以下の表に訂正す

3.

第 1 表

	<u> </u>		本発明係組成物		比較組具		表物	
			1	2	i	2	3	4
		ウレタン変性ポリエステ ルアクリレート (I)	50	-	5	95	-	-
組	A	ウレタン変性ポリエステ ルアクリレート(II)	-	50		1	50	10
戚	,	トリメチロールプロパン トリメタアクリレート	20		50	_	-	_
	В	トリス(2-ヒドロキシエ チル)イソシアヌレート のトリアクリレート	1	20		-	5	80
	С	シクロヘキシル アクリレート	30	_	45	5		
		ベンジルアクリレート	-	30	_	-	45	. 10
	ם	l-ヒドロキシシクロヘキ シルフェニルケトン	1	1	. 1	1	1	1
	硬化収縮率(%)		5.0	5.3	7.5		8.3	8.9
物性	耐高温高温環境特性		変化なし	変化なし	表面に凹凸角生	粘調なため 取扱い困難	変化なし	波蘭に凹 凸 発 生
	鉛維硬度		н	н	В		2 B	2 H
	形状精度 (μ)		±0.8	±0.6	£1.5		±1.2	±2.4